

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299512

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01L 41/09
B41J 2/045
B41J 2/055
H01L 41/22

(21)Application number : 11-108166

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 15.04.1999

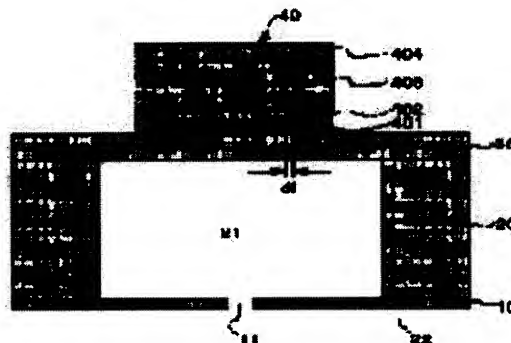
(72)Inventor : OKA HIROSHI
MURAI MASAMI

(54) PIEZOELECTRIC BODY ELEMENT, INK JET TYPE RECORDING HEAD, THEIR MANUFACTURE, AND PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent breakdown regardless of strong deformation and reduce scattering and improve reliability by making smaller the average crystal grain diameter of an electrode than a specific value.

SOLUTION: A piezoelectric element 40 is composed by laminating an adhesion layer 401, a lower electrode 402, a piezoelectric body thin film 403, and an upper electrode 404 on a diaphragm 30. Then, the lower electrode 402 uses platinum, iridium, or ruthenium as an electrode material and is formed by the sputtering method. Especially, the electrode material is deposited at a lower temperature than before to form the lower electrode 402 with a fine columnar crystal whose average crystal particle diameter is equal to or less than 30 nm. As a result, by adjusting the sputtering conditions of an electrode for relatively reducing the crystal particle diameter of the electrode, thus increasing the yield point and breakdown point of the electrode as compared with a conventional product and hence obtaining a reliable inkjet type recording head without any possibility of breakdown for the strong deformation of the piezoelectric body element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3750413

[Date of registration] 16.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The piezo electric crystal component characterized by equipping the diameter of average crystal grain with an electrode smaller than 30nm in the piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[Claim 2] The piezo electric crystal component characterized by to have the up electrode which is formed on an installation side, is formed in the piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation on a lower electrode with the diameter of average crystal grain smaller than 30nm, the piezo electric crystal thin film in which the electric machine conversion operation formed on said lower electrode is shown, and said piezo electric crystal thin film, and becomes said lower electrode and pair.

[Claim 3] Said lower electrode is a piezo electric crystal component according to claim 1 or 2 constituted including one element chosen from among the groups which consist of platinum, iridium, and a ruthenium.

[Claim 4] The ink jet type recording head which equips any 1 term of claim 1 thru/or claim 3 with the piezo electric crystal component of a publication as an electrostrictive actuator.

[Claim 5] A printer equipped with an ink jet type recording head according to claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of the piezo electric crystal component characterized by forming the electrode for vapor-depositing an electrode material by the spatter less than [output 200W], and impressing an electrical potential difference to a piezo electric crystal thin film in the manufacture approach of a piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[Claim 7] The manufacture approach of the piezo electric crystal component characterized by forming the electrode for vapor-depositing an electrode material at the vacuum evaporation temperature of 100 degrees C or less, and impressing an electrical potential difference to a piezo electric crystal thin film in the manufacture approach of a piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[Claim 8] Said electrode material is the manufacture approach of the piezo electric crystal component according to claim 6 or 7 which is one element chosen from among the groups which consist of platinum, iridium, and a ruthenium.

[Claim 9] The manufacture approach of the ink-jet type recording head characterized by to have the process which forms a piezo electric crystal component on a substrate by the manufacture approach of a piezo electric crystal component given in any 1 term of claim 6 thru/or claim 8, the process which etches

said piezo electric crystal component and is formed in the configuration of an electrostrictive actuator, and the process which etches said substrate and forms the structure in which the regurgitation [the ink of the pressure interior of a room] is possible according to an operation of said electrostrictive actuator.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to invention of the manufacture approach which raises the dependability of a piezo electric crystal component or an ink jet type recording head by improving the manufacture approach of an electrode especially with respect to the piezo electric crystal component used for an ink jet type recording head.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ink jet type recording head used for the ink jet printer which breathes out an ink droplet in a record form alternatively according to the printing data inputted, and obtains an alphabetic character or a desired image is equipped with the piezo electric crystal component which functions as a driving source of the ink regurgitation. The piezo electric crystal component is equipped with the piezo electric crystal thin film pinched by an up electrode and the lower electrode.

[0003] Although some approaches were conventionally suggested and enforced as the manufacture approach of a piezo electric crystal component, consideration was not carried out especially concerning the manufacture approach of an electrode.

[0004] Generally as the manufacture approach of the conventional electrode, the spatter under high power and an elevated temperature was used. For example, a spatter output is before and after 1000W, and vacuum evaporation temperature was set as about 250 degrees C. For example, the general manufacture approach of the piezo electric crystal component which included the formation approach of such an electrode in the official report of U.S. Pat. No. 005691752 is indicated.

[0005] By vapor-depositing an electrode on condition that the former, the precise metal thin film equipped with the fixed diameter of crystal grain was able to be formed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From a viewpoint of the dependability of a piezo electric crystal component, it is desirable that an electrode is hard. It is because it will be easy to deform plastically if an electrode is soft. Conventionally, in elegance, when a piezo electric crystal thin film deformed too much strongly, the yield point which is a critical point of the plastic deformation of an electrode was exceeded easily, and the electrode was easily destroyed depending on the case. Now, the dependability of the ink jet type recording head which has incorporated this piezo electric crystal component as a driving means, or a printer falls.

[0007] Moreover, with the piezo electric crystal component of elegance, there was variation for every component conventionally. It is thought that this has one cause in the ability of an electrode not to manufacture to homogeneity.

[0008] In view of this point, even if the invention in this application has strong deformation, it makes it a

technical problem to offer the product which was hard to destroy and applied a reliable piezo electric crystal component with little variation, and this piezo electric crystal component.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The invention in this application is a piezo electric crystal component characterized by equipping the diameter of average crystal grain with an electrode smaller than 30nm in the piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[0010] The invention in this application is a piezo electric crystal component characterized by to have the up electrode which is formed on an installation side, is formed on a lower electrode with the diameter of average crystal grain smaller than 30nm, the piezo electric crystal thin film in which the electric machine conversion operation formed on said lower electrode is shown, and said piezo electric crystal thin film, and becomes said lower electrode and pair in the piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[0011] The above-mentioned lower electrode is constituted including one element chosen from from among the groups which consist of platinum, iridium, and a ruthenium.

[0012] The invention in this application is the ink jet type recording head and printer which are equipped with the piezo electric crystal component of this invention as an electrostrictive actuator.

[0013] The invention in this application is the manufacture approach of the piezo electric crystal component characterized by forming the electrode for vapor-depositing an electrode material by the spatter less than [output 200W], and impressing an electrical potential difference to a piezo electric crystal thin film in the manufacture approach of a piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[0014] The invention in this application is the manufacture approach of the piezo electric crystal component characterized by forming the electrode for vapor-depositing an electrode material at the vacuum evaporation temperature of 100 degrees C or less, and impressing an electrical potential difference to a piezo electric crystal thin film in the manufacture approach of a piezo electric crystal component which shows an electric machine conversion operation.

[0015] The above-mentioned electrode material is one element chosen from from among the groups which consist of platinum, iridium, and a ruthenium.

[0016] The invention in this application is the manufacture approach of the ink jet type recording head characterized by having the process which forms a piezo electric crystal component on a substrate by the manufacture approach of the piezo electric crystal component of this invention, the process which etches said piezo electric crystal component and is formed in the configuration of an electrostrictive actuator, and the process which etches said substrate and forms the structure in which the regurgitation [the ink of the pressure interior of a room] is possible according to an operation of said electrostrictive actuator.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The best gestalt for carrying out this invention is explained referring to a drawing. The operation gestalt of this invention is related with the structure of the piezo electric crystal component manufactured by the process and its manufacture approach of the piezo electric crystal component which raises the degree of hardness of a lower electrode, an ink jet type recording head, and a printer.

[0018] In the ink jet type recording head in this operation gestalt, the sectional view which clarifies structure of a piezo electric crystal component part is shown in drawing 1 . On the diaphragm 30 which

forms an installation side, the piezo electric crystal component 40 of this operation gestalt carries out the laminating of the adhesion layer 401, the lower electrode 402 about this invention, the piezo electric crystal thin film 403, and the up electrode 404, and is constituted.

[0019] The adhesion layer 401 consists of ingredients which heighten the adhesion force of the installation side of a piezo electric crystal component, and the lower electrode 402 of the piezo electric crystal component concerned. The adhesion layer 401 is using as the principal component one element chosen from among titanium or chromium. The adhesion layer 401 is formed in the thickness of 10nm - about 50nm, for example, 20nm. When adhesion with the installation side (diaphragm 30) used as the lower electrode 402 and substrate instead of an indispensable configuration is securable, this adhesion layer of this adhesion layer 401 is unnecessary.

[0020] The lower electrode 402 counters with the up electrode 404, is formed, by impressing an electrical potential difference between two electrodes, can make the piezo electric crystal thin film 403 produce an electric machine conversion operation, and is come. The lower electrode 402 is formed in the upper part of the adhesion layer 401 with the ingredient which has conductivity. Platinum, iridium, a ruthenium, etc. are mentioned as an ingredient which has conductivity. 0.1 micrometers - about (for example, 0.4 micrometers) 0.5 micrometers of thickness of a lower electrode are formed in extent.

[0021] By being manufactured by the manufacture approach mentioned later, especially this lower electrode 402 has the description in the point that the diameter d_1 of average crystal grain of columnar crystal structure is formed in 30nm or less. It has been hard coming to deform the lower electrode 402 plastically by consisting of diameters of crystal grain conventionally more detailed than elegance.

[0022] If electric field are impressed to a piezo electric crystal component, a piezo electric crystal thin film will deform. Stress is applied to a lower electrode when a piezo electric crystal thin film deforms. A related Fig. with the distortion (deformation) epsilon brought about by that cause is indicated to be the stress sigma applied to a lower electrode at drawing 4. A continuous line is the plastic deformation property of the electrode of this invention, and a broken line is a plastic deformation property in elegance conventionally. The field which stress increases in linearity with the distorted increment by the increment in impression electric field is the elastic range which can turn into the use range of a piezo electric crystal component. If distortion becomes large and comes to the limitation of elasticity, the increment in stress will come to hang low. This point is the yield point. If distortion furthermore increases by the increment in impression electric field, at last, ***** will stop ceasing in deformation and will result in destruction. This is the breaking point.

[0023] As the electrode of the invention in this application is shown in drawing 4, the yield point is high for the reason mentioned later that it is hard to deform conventionally plastically. While the elastic range which can use a piezo electric crystal component becomes large, it stops for this reason, resulting in destruction easily also according to deformation of a strong piezo electric crystal thin film.

[0024] The piezo electric crystal thin film 403 is crystal film of a perovskite structure which consists of ferroelectricity ceramic ingredients, such as PZT which shows the electric machine conversion operation formed on the lower electrode 402. It is enough if it has the configuration as a usual piezoelectric thin film as the piezo electric crystal thin film 403 concerned. For example, as an ingredient of a piezo electric crystal thin film, ferroelectricity piezoelectric ingredients, such as titanate-acid lead zirconate (PZT), the thing which added metallic oxides, such as niobium oxide, nickel oxide, or a magnesium oxide, to this are suitable. Specifically, lead titanate (PbTiO_3), titanate-acid lead zirconate ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$), zirconic acid lead

(PbZrO₃), a lead titanate lanthanum (Pb, La) (TiO₃), the PZT lanthanum (Pb, La) (Zr, Ti) (O₃), or magnesium niobic acid zirconium lead titanate (Pb(Zr, Ti) (Mg, Nb) O₃) can be used. About the thickness of the piezo electric crystal thin film 403, it forms in extent which holds down thickness to extent which a crack does not generate in a production process, and presents sufficient displacement property thickly. For example, the piezo electric crystal thin film 403 is made into the thickness around 1 micrometer - 2 micrometers.

[0025] The up electrode 404 is the conductive film formed in thickness (about 0.1 micrometers) predetermined with ingredients, such as gold, platinum, and iridium. However, you may constitute from an electrode layer of this invention equipped with the diameter of crystal grain more detailed than before by manufacturing by the manufacture approach same also about this up electrode 404 as the above-mentioned lower electrode 402.

[0026] Next, the structure of the ink jet type recording head equipped with the above-mentioned piezo electric crystal component 40 as an electrostrictive actuator is explained. A nozzle plate 10, a substrate 20, and the above-mentioned piezo electric crystal component 40 are contained to a case, and the ink jet type recording head 1 is constituted, as shown in the principal part perspective view part sectional view of drawing 10.

[0027] When the pressure room substrate 20 etches a silicon substrate, the pressure room (cavity) 21, the side attachment wall (septum) 22, the reservoir 23, and the feed hopper 24 are formed. The pressure room 21 serves as space stored in order to carry out the regurgitation of the ink etc. The side attachment wall 22 is formed so that it may divide between the pressure rooms 21. The reservoir 23 forms the passage for filling ink in each pressure room 21 in common. The feed hopper 24 is formed in each pressure room 21 possible [installation of ink] from the reservoir 23.

[0028] The diaphragm 30 is formed in one field of the pressure room substrate 20, and the above-mentioned piezo electric crystal component 40 is formed in the location corresponding to the pressure room 21 on a diaphragm 30. Since it has elasticity, a mechanical strength, and insulation as a diaphragm 30, an oxide film (silicon dioxide film) is suitable. However, the zirconium dioxide film, the tantalum oxide film, a silicon nitride film, and the aluminum-oxide film are sufficient, without limiting to the silicon dioxide film as a diaphragm 30. The ink tank inlet port 35 is established in some diaphragms 30, and it is possible to lead the ink stored in the pressure room substrate 20 from the ink tank which is not illustrated. In addition, the lower electrode 402 and the adhesion layer 401 which were mentioned above may be formed all over the pressure room substrate 20 in piles with a diaphragm 30.

[0029] The nozzle plate 10 is formed in the field which counters the diaphragm 30 of the pressure room substrate 20. The nozzle 11 is arranged in the location corresponding to each of the pressure room 21 at the nozzle plate 10.

[0030] In addition, the configuration of the above-mentioned ink jet type recording head is an example, and can apply the piezo electric crystal component 40 concerned for a piezo electric crystal component to all piezo jet type heads usable as an electrostrictive actuator.

[0031] In the configuration of the above-mentioned ink jet type recording head 1, if an electrical potential difference is impressed to inter-electrode and the piezo electric crystal component 40 is distorted, a diaphragm 30 will deform corresponding to the distortion. The ink in the pressure room 21 can apply a pressure according to the deformation, and it is made to breathe out from a nozzle 11.

[0032] The perspective view of the printer which equipped drawing 11 with the above-mentioned ink jet

type recording head 1 as an ink regurgitation means is shown. As this printer 100 is shown in drawing 11, the tray 3, the exhaust port 4, etc. are formed in the body 2 of a printer. The ink jet type recording head 1 of this invention is built in the interior of a body 2. To the form 5 supplied from the tray 3 by the form feeder style which is not illustrated, the body 2 arranges the ink jet type recording head 1 so that both-way actuation which crosses a it top may be possible. The exhaust port 4 is the outlet which can discharge the form 5 which printing ended.

[0033] (The manufacture approach) The manufacture approach of the piezo electric crystal component of this invention and an ink jet type recording head is explained below. The following drawing 2 and drawing 3 are the mimetic diagrams of the production process sectional view at the time of cutting a piezo electric crystal component by the A-A cutting plane of drawing 10.

[0034] Adhesion layer formation process (S1) : This process is a process which forms the adhesion layer 401 on a diaphragm 30 with the ingredient which heightens the adhesion force of an installation side and the lower electrode of a piezo electric crystal component.

[0035] The diaphragm 30 used as an installation side is formed by oxidizing the silicon single crystal substrate 20 top of predetermined magnitude and thickness (for example, 200 micrometers in the diameter of 100mm, thickness) by the oxidizing [thermally] method. High temperature processing of the oxidizing [thermally] method is carried out in the oxidizing atmosphere containing oxygen or a steam. In addition, a CVD method may be used. Of this process, the diaphragm 30 which consists of a silicon dioxide is formed in the thickness which is about 1 micrometer.

[0036] As a diaphragm 30, the zirconium dioxide film, the tantalum oxide film, a silicon nitride film, the aluminum-oxide film, etc. may be used instead of the silicon dioxide film. Or the laminating of the zirconium dioxide film, the tantalum oxide film, the aluminum-oxide film, etc. may be carried out on the silicon dioxide film.

[0037] The titanium which serves as the adhesion layer 401 by the spatter is formed by the thickness of about 20nm on the front face of the near diaphragm 30 with which a piezo electric crystal component is formed. As an adhesion layer 401, chromium can also be used instead of titanium.

[0038] Lower electrode formation process (S2) : This process is a process which forms the lower electrode 402 for vapor-depositing an electrode material on the adhesion layer 401 according to the special conditions of the invention in this application, and impressing an electrical potential difference to a piezo electric crystal thin film.

[0039] Platinum, iridium, or a ruthenium is used as an electrode material. It is because a detailed columnar crystal will be formed and it will come to do so the effectiveness of the invention in this application, if the manufacture conditions of this invention are applied to these ingredients. A spatter is applied as the manufacture approach. The description is that it vapor-deposits an electrode material below 100 degrees C which is temperature far lower than before (250 degrees C) using the output not more than 200W which is an output far especially lower than before (1000W) in this invention.

[0040] As sputtering gas, an atmospheric pressure is set as about 0.45Pa as usual using the thing Ar as usual, for example, an argon.

[0041] If spatter membrane formation is carried out on this condition, the lower electrode 402 with which the diameter of average crystal grain was equipped with the detailed columnar crystal 30nm or less will be formed.

[0042] Piezo electric crystal component formation process (S3) : This process is a process which forms a

piezo electric crystal thin film and an up electrode by the conventional manufacture approach on the above-mentioned lower electrode 402.

[0043] The laminating of the piezo electric crystal precursor film is first carried out on the front face of the lower electrode 402. for example, the case where a sol-gel method is used -- the mol of lead titanate and lead zirconate -- a mixing ratio -- 44% : 56% -- it is -- the mol of magnesium and niobium -- the precursor liquid (sol) of a piezo electric crystal thin film of a PZT-PMN system with which a mixing ratio is set to 1:3 is used. Precursor liquid is applied to fixed thickness. Spreading performs a sol with common use techniques, such as a spin coat method, a dip coating method, the roll coat method, and the bar coat method. For example, it codes in a spin coat method 12 times.

[0044] the applied precursor -- predetermined about temperature, for example, 180 degrees C, -- predetermined time -- for example, it is made to dry for 10 minutes

[0045] Subsequently, the dry precursor is degreased. Cleaning is sufficient temperature (for example, about 400 degrees C) to gel the precursor film and remove the organic substance out of the film, and is performed by sufficient thing to do for time amount (for example, for 30 minutes) heating. The precursor film turns into a porosity gel thin film which consists of an amorphous metallic oxide which does not contain the residual organic substance substantially at this process.

[0046] The process which consists of these spreading / desiccation / cleaning is repeated 12 times the number of predetermined times, for example until it becomes the thickness of 0.8 micrometers thru/or 2.0 micrometers.

[0047] Subsequently, in order to crystallize the piezo electric crystal precursor film, the whole a total of 3 times substrate is heated every four layers. For example, after carrying out predetermined time (about 5 minutes) maintenance at suitable temperature (about 650 degrees C) in an oxygen ambient atmosphere from both sides of a substrate using the infrared radiation light source (not shown), at an elevated temperature (about 900 degrees C), short-time (1-minute about room) heating is carried out, and a natural temperature fall is carried out after that. The piezo electric crystal precursor film is crystallized at this process, and the piezo electric crystal thin film 403 equipped with the perovskite crystal structure is formed.

[0048] In addition, as the manufacture approach of the piezo electric crystal thin film 403, the high frequency spatter forming-membranes method besides the above-mentioned sol gel process, a CVD method, the MOD method, the laser ablation method, etc. can be used.

[0049] If the piezo electric crystal thin film 403 is crystallized, the up electrode 404 is formed using a conductive ingredient. A spatter is applied using platinum, iridium metallurgy, etc. as a conductive ingredient. In addition, as mentioned above, also in formation of an up electrode, the electrode manufacture approach of the same this invention as a lower electrode can be offered.

[0050] The layer structure of the piezo electric crystal component 40 is completed at the above process. In order to use it as a piezo electric crystal component, this layer structure is etched and fabricated in a suitable configuration. Below, this layer structure is fabricated and combined with the configuration as an electrostrictive actuator, and structure required for an ink jet type recording head is formed.

[0051] Dry etching process (S4): This process is a process which etches the piezo electric crystal component 40 and is formed in the configuration of an electrostrictive actuator.

[0052] According to the location in which the pressure room of a substrate 20 should be formed, the resist which has uniform thickness on the up electrode 404 is applied. As an applying method, suitable

approaches, such as the spinner method and a spray method, are used. It leaves the resist which exposed and developed after resist spreading and was doubled with the electrostrictive actuator configuration. Dry etching of the up electrode 404, the piezo electric crystal thin film 403, the lower electrode 402, and the adhesion layer 401 is carried out by using this resist as a mask, and the piezo electric crystal component 40 corresponding to each pressure room is formed. Dry etching chooses gas with the selectivity over a class ingredient suitably, and performs it.

[0053] Wet etching process (S5) : This process is a process which etches a substrate 20 and forms the structure in which the regurgitation [the ink of the pressure interior of a room] is possible according to an operation of an electrostrictive actuator.

[0054] After taking measures, such as covering the piezo electric crystal component 40 by the suitable protective coat, wet etching of the field of the opposite side of a substrate 20 is carried out. As an etching reagent, an anisotropy etching reagent, for example, the potassium-hydroxide water solution of 10% of concentration kept warm by 80 degrees C, is used. However, the anisotropic etching approach which used activity gases, such as parallel monotonous mold ion etching, instead of wet etching may be used.

[0055] The part of the pressure room 21 is etched by this process, and a side attachment wall 22 is formed of it.

[0056] Nozzle plate junction process (S6) : A nozzle plate 10 is joined so that the pressure room 21 of the pressure room substrate 20 formed of the above process may be covered. As adhesives used for junction, it is usable in the adhesives of arbitration, such as an epoxy system, an urethane system, and a silicone system.

[0057] In addition, the configuration which consists of a pressure room substrate 20 and a nozzle plate 10 may really be fabricated by etching a silicon single crystal substrate.

[0058] (Consideration) Application of the manufacture approach of this invention considers why the electrode layer equipped with the small diameter of crystal grain is formed. By the manufacture approach of this invention, the output and temperature of a spatter in electrode formation are suppressed low. On this condition, the membrane formation rate of electrode materials, such as platinum, i.e., the thickness accumulated in per unit time amount, becomes lower than before. while -- the circumference to which the electrode material is vapor-deposited -- residual gas, such as carbon, nitrogen, and oxygen, -- ** -- the gas for spatters and an argon exist. When a membrane formation rate is low, the atom which constitutes these gas is considered that the effect which it has on an electrode material relatively is large. That is, the atom which constitutes these gas will block growth of the crystal grain child of electrode materials, such as platinum, who is growing comparatively slowly. If there is active jamming, growth of the crystal grain child beyond it will stop. An electrode layer will be formed with a columnar crystal with the comparatively small diameter of crystal grain from this.

[0059] Thus, the formed electrode layer has a farther [conventionally / than elegance] low particle size of a columnar crystal. For example, according to the manufacture approach of the invention in this application the place whose diameter of average crystal grain is about 60nm as it is the conventional spatter, the diameter of average crystal grain is set to 30nm or less. When the diameter of crystal grain is small, many grain boundaries, i.e., defects, will exist in an electrode layer. The rearrangement which exists in the film is fixed by existence of these defects, and it is hard coming to move. If this is seen macroscopically, the degree of hardness of an electrode layer will become high.

[0060] Moreover, the yield point (hardness) K of this member at the time of generally setting the diameter

of crystal grain to L is expressed with $K \cdot k/L^{1/2}$. However, let k be a proportionality multiplier. Even if it judges from this formula, if the diameter of crystal grain becomes small, it will be thought that the yield point in a piezo electric crystal thin film becomes high.

[0061] (Example) The piezo electric crystal component (example) manufactured through the above production process was compared with the piezo electric crystal component (example of a comparison) manufactured by the conventional manufacture approach.

[0062] The result of having measured piezo-electric d constant of the thickness direction which defines the main piezo-electric property of a piezo electric crystal component as drawing 5 is shown. The difference of a property was not seen with the piezo electric crystal component of an example, and the piezo electric crystal component of the example of a comparison so that drawing 5 might show.

[0063] A cross-section SEM photograph [in / for the cross-section SEM photograph in the piezo electric crystal component of the example of a comparison / the piezo electric crystal component of an example] is shown in drawing 6 at drawing 7 . The difference was not looked at by the crystallinity of a piezo electric crystal thin film etc. even if it compared both photograph.

[0064] The SEM photograph of the lower electrode surface of the example of a comparison is shown in drawing 8 , and the SEM photograph of the lower electrode surface of an example is shown in drawing 9 . Both drawings are photoed for the same scale factor. It was observable that the diameter of crystal grain in the electrode of an example is (30nm or less) below one half compared with the diameter of crystal grain in the electrode of the example of a comparison so that it might turn out that both drawings are compared.

[0065] According to this operation gestalt, the diameter of crystal grain of an electrode was able to be relatively made small by adjusting the spatter conditions of an electrode. Therefore, a piezo electric crystal component equipped with the elastic range conventionally larger than elegance which the yield point of an electrode went up can be offered. Since it is conventionally higher than elegance also with the yield point and the breaking point, a reliable ink jet type recording head and a reliable printer without a possibility that destruction may arise also to strong deformation of a piezo electric crystal component can be offered. Moreover, since the crystal grain child is detailed, it is able for the property of an electrode to come to have a uniform property and to collateralize the homogeneity of a product in every part.

[0066] (Other modifications) it not being based on each above-mentioned operation gestalt, but being able to deform and be adapted for versatility of this invention For example, the piezo electric crystal component manufactured by this invention can be applied to other manufacture approaches, without being limited to the above-mentioned manufacture approach. The layer structure of a piezo electric crystal component can also manufacture the piezo electric crystal component equipped with the layer structure which consists of plurality by making a process complicate, without being limited above. As long as the structure of an ink jet type recording head is a piezo jet type ink jet method, it may not be limited to the above-mentioned structure, but may be other structures. The piezo electric crystal component of this invention can be adapted for manufacture of ferroelectric equipments, such as a non-volatile semiconductor memory, a thin film capacitor, a pyroelectricity detector, a sensor, a surface-acoustic-waves optical waveguide, optical memory, a space optical modulator, and a frequency doubler for diode lasers, a dielectric device, pyroelectricity equipment, a piezoelectric device, and an electro-optic device only as a piezo electric crystal component of an ink jet type recording head as shown in the above-mentioned operation gestalt.

[0067]

[Effect of the Invention] Since it had the high electrode of the yield point that it is hard to carry out elastic deformation according to the invention in this application, even if strong deformation occurs, the product which was hard to destroy and applied a reliable piezo electric crystal component with little variation and this piezo electric crystal component can be offered.

[0068]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the piezo electric crystal component in an operation gestalt.

[Drawing 2] The production process Fig. of the ink jet type recording head in an operation gestalt (1).

[Drawing 3] The production process Fig. of the ink jet type recording head in an operation gestalt (2).

[Drawing 4] Drawing explaining the relation between the stress of a lower electrode layer, and distortion.

[Drawing 5] The piezo-electric property Fig. in the piezo electric crystal component of an example and the example of a comparison.

[Drawing 6] The cross-section SEM photograph of the piezo electric crystal component of the example of a comparison.

[Drawing 7] The cross-section SEM photograph of the piezo electric crystal component of an example.

[Drawing 8] The SEM photograph of the lower electrode surface of the example of a comparison.

[Drawing 9] The SEM photograph of the lower electrode surface of an example.

[Drawing 10] The principal part sectional view of the ink jet type recording head of this invention.

[Drawing 11] The perspective view of the printer of this invention.

[Description of Notations]

20 Pressure Room Substrate

30 Diaphragm

40 Piezo Electric Crystal Component

401 Adhesion Layer

402 Lower Electrode of this Invention

403 Piezo Electric Crystal Thin Film

404 Up Electrode

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-299512

(P2000-299512A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 L 41/09

H 0 1 L 41/08

C 2 C 0 5 7

B 4 1 J 2/045

B 4 1 J 3/04

1 0 3 A

2/055

H 0 1 L 41/22

Z

H 0 1 L 41/22

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-108166

(22) 出願日

平成11年4月15日 (1999. 4. 15)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 邱 宏

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 村井 正己

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

Fターム(参考) 2C057 AF65 AF93 AG44 AP02 AP11

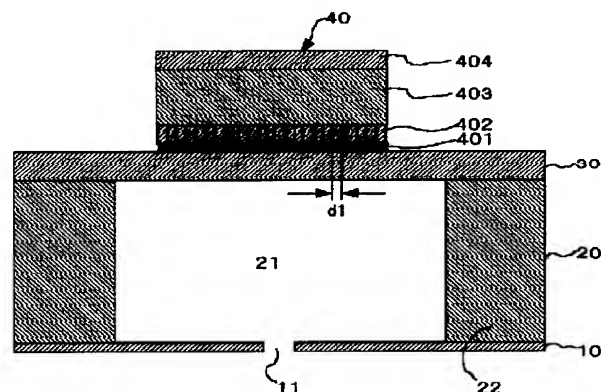
AP52 AP54 BA04 BA14

(54) 【発明の名称】 圧電体素子、インクジェット式記録ヘッド、それらの製造方法およびプリンタ

(57) 【要約】

【課題】 強い変形があっても破壊しにくく、かつ、バラツキの少ない、信頼性の高い圧電体素子およびこの圧電体素子を適用した製品を提供する。

【解決手段】 本発明では、従来よりも低い成膜レートで白金をスパッタする工程 (S2) を設けている。これにより、製造される電極の結晶粒径が微細なものになる。塑性変形しにくく降伏点が高い電極が提供されることに成るので、圧電体素子やその応用製品の信頼性を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気機械変換作用を示す圧電体素子において、平均結晶粒径が30nmより小さい電極を備えていることを特徴とする圧電体素子。

【請求項2】 電気機械変換作用を示す圧電体素子において、設置面上に形成され、平均結晶粒径が30nmより小さい下部電極と、前記下部電極上に形成される電気機械変換作用を示す圧電体薄膜と、前記圧電体薄膜上に形成され前記下部電極と対になる上部電極と、を備えたことを特徴とする圧電体素子。

【請求項3】 前記下部電極は、白金、イリジウムおよびルテニウムで構成される群のうちから選択される一つの元素を含んで構成されている請求項1または請求項2に記載の圧電体素子。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の圧電体素子を圧電アクチュエータとして備えるインクジェット式記録ヘッド。

【請求項5】 請求項4に記載のインクジェット式記録ヘッドを備えるプリンタ。

【請求項6】 電気機械変換作用を示す圧電体素子の製造方法において、出力200W以下でスパッタ法により電極材料を蒸着して圧電体薄膜に電圧を印加するための電極を形成することを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項7】 電気機械変換作用を示す圧電体素子の製造方法において、100℃以下の蒸着温度で電極材料を蒸着して圧電体薄膜に電圧を印加するための電極を形成することを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項8】 前記電極材料は、白金、イリジウムおよびルテニウムで構成される群のうちから選択される一つの元素である請求項6または請求項7に記載の圧電体素子の製造方法。

【請求項9】 請求項6乃至請求項8のいずれか一項に記載の圧電体素子の製造方法で基板上に圧電体素子を形成する工程と、前記圧電体素子をエッチングして圧電アクチュエータの形状に形成する工程と、前記基板をエッチングして前記圧電アクチュエータの作用により圧力室内のインクを吐出可能な構造を形成する工程と、を備えたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット式記録ヘッドに用いられる圧電体素子に係わり、特に、電極の製造方法を改良することにより、圧電体素子やインク

ジェット式記録ヘッドの信頼性を向上させる製造方法の発明に関する。

【0002】

【従来の技術】 入力される印字データに応じて選択的にインク滴を記録用紙に吐出して文字、或いは所望の画像を得るインクジェットプリンタに用いられるインクジェット式記録ヘッドは、インク吐出の駆動源として機能する圧電体素子を備えている。圧電体素子は、上部電極と下部電極に挟まれる圧電体薄膜を備えている。

【0003】 従来、圧電体素子の製造方法として幾つかの方法が発案され実施されていたが、電極の製造方法に関しては特に考察がされていなかった。

【0004】 従来の電極の製造方法としては、高出力・高温下でのスパッタ法が一般的に用いられていた。例えば、スパッタ出力は1000W前後であり、蒸着温度は250℃程度に設定されていた。例えば米国特許第005691752号の公報には、このような電極の形成方法を含めた圧電体素子の製造方法一般について記載されている。

【0005】 従来の条件で電極が蒸着されることにより、一定の結晶粒径を備えた緻密な金属薄膜を形成することができていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 圧電体素子の信頼性という観点からは、電極が硬いことが好ましい。電極が柔らかいと塑性変形し易いからである。従来品では、圧電体薄膜があまりに強く変形した場合には、電極の塑性変形の限界点である降伏点を容易に超えてしまい、場合によっては電極が容易に破壊されてしまっていた。これでは、この圧電体素子を駆動手段として組み込んでいるインクジェット式記録ヘッドやプリンタの信頼性が低下する。

【0007】 また従来品の圧電体素子では、素子ごとにバラツキがあった。これは電極が均質に製造できないことに一つの原因があるものと考えられる。

【0008】 この点に鑑み、本願発明は、強い変形があっても破壊しにくく、かつ、バラツキの少ない、信頼性の高い圧電体素子およびこの圧電体素子を適用した製品を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本願発明は、電気機械変換作用を示す圧電体素子において、平均結晶粒径が30nmより小さい電極を備えていることを特徴とする圧電体素子である。

【0010】 本願発明は、電気機械変換作用を示す圧電体素子において、設置面上に形成され、平均結晶粒径が30nmより小さい下部電極と、前記下部電極上に形成される電気機械変換作用を示す圧電体薄膜と、前記圧電体薄膜上に形成され前記下部電極と対になる上部電極と、を備えたことを特徴とする圧電体素子である。

【0011】上記下部電極は、白金、イリジウムおよびルテニウムで構成される群のうちから選択される一つの元素を含んで構成されている。

【0012】本願発明は、本発明の圧電体素子を圧電アクチュエータとして備えるインクジェット式記録ヘッドおよびプリンタである。

【0013】本願発明は、電気機械変換作用を示す圧電体素子の製造方法において、出力200W以下でスパッタ法により電極材料を蒸着して圧電体薄膜に電圧を印加するための電極を形成することを特徴とする圧電体素子の製造方法である。

【0014】本願発明は、電気機械変換作用を示す圧電体素子の製造方法において、100℃以下の蒸着温度で電極材料を蒸着して圧電体薄膜に電圧を印加するための電極を形成することを特徴とする圧電体素子の製造方法である。

【0015】上記電極材料は、白金、イリジウムおよびルテニウムで構成される群のうちから選択される一つの元素である。

【0016】本願発明は、本発明の圧電体素子の製造方法で基板上に圧電体素子を形成する工程と、前記圧電体素子をエッチングして圧電アクチュエータの形状に形成する工程と、前記基板をエッチングして前記圧電アクチュエータの作用により圧力室内のインクを吐出可能な構造を形成する工程と、を備えたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッドの製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明を実施するための最良の形態を図面を参照しながら説明する。本発明の実施形態は、下部電極の硬度を上げる圧電体素子の製法とその製造方法で製造される圧電体素子、インクジェット式記録ヘッドおよびプリンタの構造に関する。

【0018】図1に、本実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧電体素子部分の構造を明らかにする断面図を示す。本実施形態の圧電体素子40は、設置面を形成する振動板30上に、密着層401、本発明に関する下部電極402、圧電体薄膜403および上部電極404を積層して構成されている。

【0019】密着層401は、圧電体素子の設置面と当該圧電体素子の下部電極402との密着力を高める材料で構成されている。密着層401は、チタンまたはクロムのうちから選択される一つの元素を主成分としている。密着層401は10nm～50nm程度の厚み、例えば20nmに形成されている。この密着層401は、必須の構成ではなく、下部電極402と下地となる設置面（振動板30）との密着性を確保できる場合にはこの密着層は不要である。

【0020】下部電極402は、上部電極404と対向して形成されており、電圧を両電極間に印加することによって圧電体薄膜403に電気機械変換作用を生じさせ

ることが可能になっている。下部電極402は、密着層401の上部に導電性を有する材料で形成されている。導電性を有する材料としては、白金、イリジウムおよびルテニウムなどが挙げられる。下部電極の厚みは、0.1μm～0.5μm程度（例えば0.4μm）程度に形成されている。

【0021】特にこの下部電極402は後述する製造方法で製造されることにより、柱状結晶構造の平均結晶粒径d1が30nm以下に形成されている点に特徴がある。従来品より微細な結晶粒径で構成されていることにより、下部電極402は塑性変形しにくくなっている。

【0022】圧電体素子に電界を印加すると、圧電体薄膜が変形する。圧電体薄膜が変形することにより下部電極に応力が加えられる。図4に、下部電極に加えられる応力σとそれによりもたらされる歪（変形）εとの関係図を示す。実線が本発明の電極の塑性変形特性であり、破線が従来品における塑性変形特性である。印加電界の増加による歪の増加に伴って線形的に応力が増加する領域は、圧電体素子の利用範囲となり得る弾性範囲である。歪が大きくなり弾性の限界に来ると応力の増加が低迷するようになる。この点が降伏点である。さらに印加電界の増加によって歪が増加すると、終には電極が変形に絶えられなくなり破壊に至る。これが破壊点である。

【0023】本願発明の電極は、図4に示すように、後述する理由により、従来よりも塑性変形しにくく降伏点が高くなっている。このため圧電体素子を利用できる弾性範囲が広くなるとともに、強い圧電体薄膜の変形によっても容易に破壊に至らなくなるのである。

【0024】圧電体薄膜403は、下部電極402上に形成される電気機械変換作用を示すPZT等の強誘電性セラミックス材料からなるペロブスカイト構造の結晶膜である。当該圧電体薄膜403としては通常の圧電性薄膜としての構成を備えていれば十分である。例えば圧電体薄膜の材料としては、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）等の強誘電性圧電性材料や、これに酸化ニオブ、酸化ニッケル又は酸化マグネシウム等の金属酸化物を添加したもの等が好適である。具体的には、チタン酸鉛（ PbTiO_3 ）、チタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）、ジルコニウム酸鉛（ PbZrO_3 ）、チタン酸鉛ランタン（ $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ ）、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン（ $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ ）等を用いることができる。圧電体薄膜403の厚みについては、製造工程でクラックが発生しない程度に厚みを抑え、かつ、十分な変位特性を呈する程度に厚く形成する。例えば圧電体薄膜403を1μm～2μm前後の厚みにする。

【0025】上部電極404は、金や白金、イリジウムなどの材料で所定の厚み（0.1μm程度）に形成され

た導電性膜である。ただし、この上部電極 404 についても上記下部電極 402 と同様の製造方法で製造することにより、従来より微細な結晶粒径を備えた本発明の電極膜で構成してもよい。

【0026】次に上記圧電体素子 40 を圧電アクチュエータとして備えているインクジェット式記録ヘッドの構造を説明する。インクジェット式記録ヘッド 1 は、図 10 の主要部斜視図一部断面図に示すように、ノズルプレート 10、基板 20 および上記圧電体素子 40 を筐体に収納して構成されている。

【0027】圧力室基板 20 は、シリコン基板をエッチングすることにより、圧力室（キャビティ）21、側壁（隔壁）22、リザーバ 23 および供給口 24 が形成されている。圧力室 21 は、インクなどを吐出するために貯蔵する空間となっている。側壁 22 は、圧力室 21 間を仕切るよう形成されている。リザーバ 23 は、インクを共通して各圧力室 21 に充たすための流路を形成している。供給口 24 は、リザーバ 23 から各圧力室 21 にインクを導入可能に形成されている。

【0028】振動板 30 は、圧力室基板 20 の一方の面に形成されており、振動板 30 上の圧力室 21 に対応する位置には上記圧電体素子 40 が設けられている。振動板 30 としては弾性、機械的強度および絶縁性を備えることから酸化膜（二酸化珪素膜）が適当である。ただし振動板 30 としては二酸化珪素膜に限定することなく、酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜でもよい。振動板 30 の一部には、インクタンク入口 35 が設けられて、図示しないインクタンクから、貯蔵されているインクを圧力室基板 20 内に導くことが可能になっている。なお、上述した下部電極 402 と密着層 401 を振動板 30 と重ねて圧力室基板 20 の全面に形成してもよい。

【0029】ノズルプレート 10 は、圧力室基板 20 の振動板 30 に対向する面に設けられている。ノズルプレート 10 には、圧力室 21 の各々に対応する位置にノズル 11 が配置されている。

【0030】なお上記インクジェット式記録ヘッドの構成は一例であり、圧電体素子を圧電アクチュエータとして使用可能なあらゆるピエゾジェット式ヘッドに当該圧電体素子 40 を適用可能である。

【0031】上記インクジェット式記録ヘッド 1 の構成において、電極間に電圧が印加されて圧電体素子 40 が歪むと、その歪みに対応して振動板 30 が変形する。その変形により圧力室 21 内のインクが圧力を加えられてノズル 11 から吐出させられる。

【0032】図 11 に、上記インクジェット式記録ヘッド 1 をインク吐出手段として備えたプリンタの斜視図を示す。本プリンタ 100 は、図 11 に示すように、プリンタ本体 2 に、トレイ 3 および排出口 4 などが設けられている。本体 2 の内部には、本発明のインクジェット式

記録ヘッド 1 が内蔵されている。本体 2 は、図示しない用紙供給機構によりトレイ 3 から供給された用紙 5 に対し、その上を横切るような往復動作が可能のようにインクジェット式記録ヘッド 1 を配置している。排出口 4 は、印刷が終了した用紙 5 を排出可能な出口となっている。

【0033】（製造方法）次に本発明の圧電体素子およびインクジェット式記録ヘッドの製造方法について説明する。以下の図 2 および図 3 は、図 10 の A-A 切断面 10 で圧電体素子を切断した場合の製造工程断面図の模式図である。

【0034】密着層形成工程（S1）：本工程は、振動板 30 上に、設置面と圧電体素子の下部電極との密着力を高める材料で密着層 401 を形成する工程である。

【0035】設置面となる振動板 30 は、所定の大きさと厚さ（例えば、直径 100 mm、厚さ 200 μ m）のシリコン単結晶基板 20 上を熱酸化法により酸化することにより形成される。熱酸化法は、酸素或いは水蒸気を含む酸化性雰囲気中で高温処理するものである。この他 CVD 法を用いてもよい。この工程により、二酸化珪素からなる振動板 30 が例えば 1 μ m 程度の厚みに形成される。

【0036】振動板 30 としては、二酸化珪素膜の代わりに、酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜等を用いてもよい。あるいは、二酸化珪素膜上に酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、酸化アルミニウム膜等を積層してもよい。

【0037】圧電体素子が形成される側の振動板 30 の表面上にスパッタ法により密着層 401 となるチタンを、例えば 20 nm 程度の厚さで成膜する。密着層 401 としては、チタンの代わりにクロムを用いることもできる。

【0038】下部電極形成工程（S2）：この工程は、本願発明の特殊条件により密着層 401 上に電極材料を蒸着して圧電体薄膜に電圧を印加するための下部電極 402 を形成する工程である。

【0039】電極材料としては、白金、イリジウムまたはルテニウムを使用する。これら材料に本発明の製造条件を適用すると、微細な柱状結晶が形成され、本願発明の効果を奏するようになるからである。製造方法としては、スパッタ法を適用する。特に本発明では、従来（1000 W）よりも遥かに低い出力である 200 W 以下の出力を用い、従来（250℃）よりも遥かに低い温度である 100℃以下で電極材料を蒸着する点に特徴がある。

【0040】スパッタガスとしては、従来通りのもの、例えばアルゴン Ar を用い、気圧を従来通り、例えば 0.45 Pa 程度に設定する。

【0041】この条件でスパッタ成膜をすると、平均結晶粒径が 30 nm 以下の微細な柱状結晶を備えた下部電

10

20

30

40

50

極 402 が形成される。

【0042】圧電体素子形成工程 (S3) : 本工程は、上記下部電極 402 上に従来の製造方法で圧電体薄膜および上部電極を形成する工程である。

【0043】まず下部電極 402 の表面上に圧電体前駆体膜を積層する。例えば、ゾル・ゲル法を使用する場合、チタン酸鉛とジルコン酸鉛のモル混合比が 44% : 56% であり、マグネシウムとニオブのモル混合比が 1 : 3 となるような PZT-PMN 系の圧電体薄膜の前駆体液 (ゾル) を使用する。前駆体液を、一定の厚みに塗布する。塗布は、ゾルをスピコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法等の慣用技術で行う。例えばスピコート法で 12 回コーティングする。

【0044】塗布した前駆体を所定の温度、例えば 180℃ 程度で所定時間、例えば 10 分間乾燥させる。

【0045】次いで乾燥した前駆体を脱脂する。脱脂は、前駆体膜をゲル化し、且つ、膜中から有機物を除去するのに充分な温度 (例えば 400℃ 程度) で、十分な時間 (例えば 30 分間) 加熱することで行う。この工程で前駆体膜は、残留有機物を実質的に含まない非晶質の金属酸化物からなる多孔質ゲル薄膜になる。

【0046】これら塗布/乾燥/脱脂からなる工程を、例えば、0.8 μm 乃至 2.0 μm の厚みとなるまで所定回数、例えば 12 回繰り返す。

【0047】次いで圧電体前駆体膜を結晶化させるために、4 層ごとに計 3 回基板全体を加熱する。例えば、赤外線放射光源 (図示せず) を用いて基板の両面から酸素雰囲気中で適当な温度 (650℃ 程度) で所定時間 (5 分程度) 保持した後、高温 (900℃ 程度) で短時間 (1 分間程度) 加熱し、その後自然降温させる。この工程で圧電体前駆体膜は結晶化し、ペロブスカイト結晶構造を備える圧電体薄膜 403 が形成される。

【0048】なお圧電体薄膜 403 の製造方法としては、上記したゾルゲル法その他、高周波スパッタ成膜法、CVD 法、MOD 法、レーザアブレーション法等を用いることができる。

【0049】圧電体薄膜 403 が結晶化できたら、導電性材料を使用して上部電極 404 を形成する。導電性材料としては、白金、イリジウムや金等を用い、スパッタ法を適用する。なお上述したように、上部電極の形成においても下部電極と同様の本発明の電極製造方法を提供可能である。

【0050】以上の工程で圧電体素子 40 の層構造が完成する。圧電体素子として使用するためには、この層構造を適当な形状にエッチングして成形する。以下では、この層構造を圧電アクチュエータとしての形状に成形し、併せてインクジェット式記録ヘッドに必要な構造を形成していく。

【0051】ドライエッチング工程 (S4) : この工

程は、圧電体素子 40 をエッチングして圧電アクチュエータの形状に形成する工程である。

【0052】基板 20 の圧力室が形成されるべき位置に合わせて、上部電極 404 上に均一な膜厚を有するレジストを塗布する。塗布法として、スピナー法、スプレー法等の適当な方法を利用する。レジスト塗布後に露光・現像して圧電アクチュエータ形状に合わせたレジストを残す。このレジストをマスクとして、上部電極 404、圧電体薄膜 403、下部電極 402 および密着層 401 をドライエッチングし、各圧力室に対応する圧電体素子 40 を形成する。ドライエッチングは、各層材料に対する選択性のあるガスを適宜選択して行う。

【0053】ウェットエッチング工程 (S5) : この工程は、基板 20 をエッチングして圧電アクチュエータの作用により圧力室内のインクを吐出可能な構造を形成する工程である。

【0054】圧電体素子 40 を適当な保護膜で覆う等の措置をしてから、基板 20 の反対側の面をウェットエッチングする。エッチング液としては、異方性エッチング液、例えば、80℃ に保温された濃度 10% の水酸化カリウム水溶液を用いる。ただし、ウェットエッチングの代わりに平行平板型イオンエッチング等の活性気体を用いた異方性エッチング方法を用いてもよい。

【0055】この工程により、圧力室 21 の部分がエッチングされ、側壁 22 が形成される。

【0056】ノズルプレート接合工程 (S6) : 以上の工程により形成された圧力室基板 20 の圧力室 21 に蓋をするように、ノズルプレート 10 を接合する。接合に用いる接着剤としては、エポキシ系、ウレタン系、シリコン系等の任意の接着剤を使用可能である。

【0057】なお圧力室基板 20 とノズルプレート 10 からなる形状は、シリコン単結晶基板をエッチングすることによって一体成形されるものであってもよい。

【0058】(考察) 本発明の製造方法を適用すると小さい結晶粒径を備えた電極膜が形成される理由を考察する。本発明の製造方法では、電極形成におけるスパッタの出力と温度が低く抑えられている。この条件では白金などの電極材料の成膜レート、すなわち単位時間当たりに蓄積される膜厚が従来より低くなる。一方で電極材料が蒸着されている周辺には、炭素、窒素や酸素などの残留ガスがとスパッタ用のガス、アルゴンが存在している。成膜レートが低い場合には、これらのガスを構成する原子が比較的ゆっくり成長している白金などの電極材料の結晶粒子の成長を妨害することになる。妨害があるとそれ以上の結晶粒子の成長が止る。このことから比較的結晶粒径の小さい柱状結晶で電極膜が形成されることになる。

【0059】このようにして形成された電極膜は柱状結晶の粒径が従来品より遥かに低い。例えば従来のスパッ

タ法であると平均結晶粒径が60nm程度であるところ、本願発明の製造方法によれば、平均結晶粒径が30nm以下になる。結晶粒径が小さいと、電極膜内に粒界、すなわち欠陥が多数存在することになる。これら欠陥の存在により、膜内に存在する転位が固定化され、移動しにくくなる。これを巨視的に見れば電極膜の硬度が高くなることになる。

【0060】また、一般に結晶粒径をLとした場合のこの部材の降伏点（硬さ）Kは、

$$K \propto k/L^{1/2}$$

で表される。ただしkを比例乗数とする。この式から判断しても、結晶粒径が小さくなれば圧電体薄膜における降伏点が高くなると考えられる。

【0061】（実施例）以上の製造工程を経て製造された圧電体素子（実施例）と従来の製造方法で製造された圧電体素子（比較例）とを比較した。

【0062】図5に、圧電体素子の主たる圧電特性を定義付ける厚み方向の圧電d定数を測定した結果を示す。図5から判るように、実施例の圧電体素子と比較例の圧電体素子で特性の相違は見られなかった。

【0063】図6に比較例の圧電体素子における断面SEM写真を、図7に実施例の圧電体素子における断面SEM写真を示す。両者の写真を比べても、圧電体薄膜などの結晶性に相違は見られなかった。

【0064】図8に比較例の下部電極表面のSEM写真を、図9に実施例の下部電極表面のSEM写真を示す。両図とも同一の倍率で撮影してある。両図を比べると判るように、比較例の電極における結晶粒径に比べ実施例の電極における結晶粒径が半分以下、（30nm以下）になっていることが観察できた。

【0065】本実施形態によれば、電極のスパッタ条件を調整することにより、電極の結晶粒径を相対的に小さくすることができた。したがって電極の降伏点が上がった従来品より広い弾性範囲を備える圧電体素子を提供できる。降伏点および破壊点とも従来品よりも高くなっているため、圧電体素子の強い変形に対しても破壊が生ずるおそれの無い信頼性の高いインクジェット式記録ヘッドおよびプリンタを提供可能である。また結晶粒子が微細になっているため電極の特性がどの部分でも均一な特性を有するようになり、製品の均質性を担保することも可能である。

【0066】（その他の変形例）本発明は、上記各実施形態によらず種々に変形して適応することが可能である。例えば本発明で製造した圧電体素子は上記した製造方法に限定されることなく、他の製造方法にも適用可能

である。圧電体素子の層構造は上記に限定されることなく、工程を複雑化させることにより、複数からなる層構造を備えた圧電体素子を製造することも可能である。インクジェット式記録ヘッドの構造は、ピエゾジェット式インクジェット方式であれば、上記した構造に限定されず、他の構造であってもよい。本発明の圧電体素子は、上記実施形態に示したようなインクジェット式記録ヘッドの圧電体素子としてのみならず、不揮発性半導体記憶装置、薄膜コンデンサ、パイロ電気検出器、センサ、表面弾性波光学導波管、光学記憶装置、空間光変調器、ダイオードレーザ用周波数二倍器等のような強誘電体装置、誘電体装置、パイロ電気装置、圧電装置、および電気光学装置の製造に適用することができる。

【0067】

【発明の効果】本願発明によれば、弾性変形しにくく降伏点の高い電極を備えたので、強い変形があっても破壊しにくく、かつ、バラツキの少ない、信頼性の高い圧電体素子およびこの圧電体素子を適用した製品を提供することができる。

20 【0068】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態における圧電体素子の断面図。

【図2】実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドの製造工程図（1）。

【図3】実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドの製造工程図（2）。

【図4】下部電極膜の応力と歪みとの関係を説明する図。

30 【図5】実施例と比較例の圧電体素子における圧電特性図。

【図6】比較例の圧電体素子の断面SEM写真。

【図7】実施例の圧電体素子の断面SEM写真。

【図8】比較例の下部電極表面のSEM写真。

【図9】実施例の下部電極表面のSEM写真。

【図10】本発明のインクジェット式記録ヘッドの主要部一部断面図。

【図11】本発明のプリンタの斜視図。

【符号の説明】

20 圧力室基板

30 振動板

40 圧電体素子

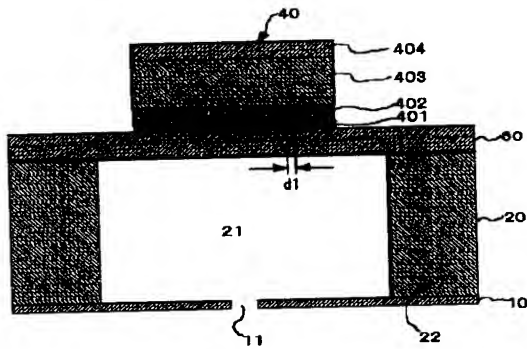
401 密着層

402 本発明の下部電極

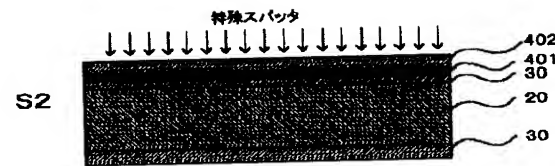
403 圧電体薄膜

404 上部電極

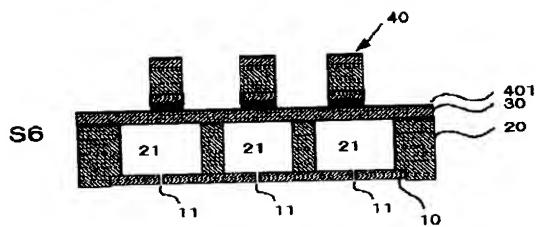
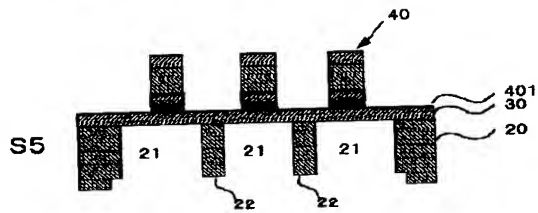
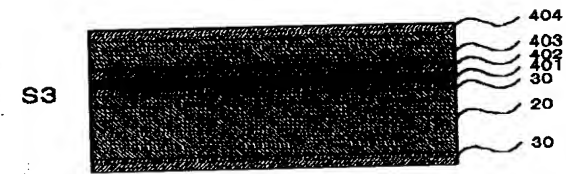
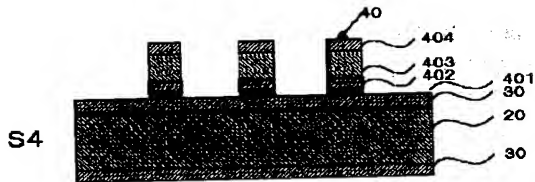
【図 1】



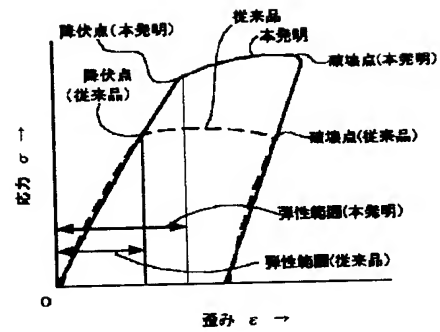
【図 2】



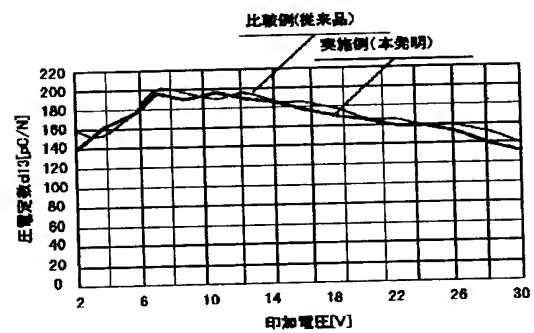
【図 3】



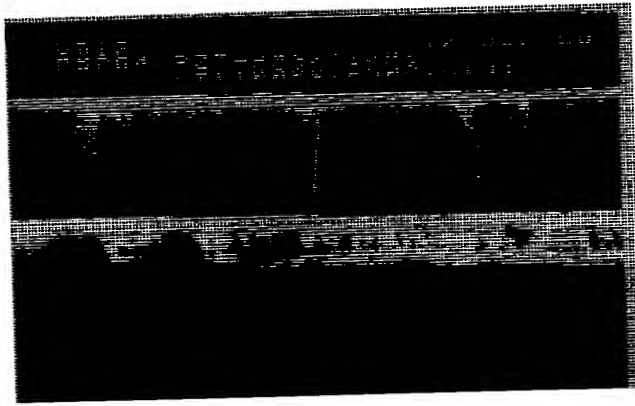
【図 4】



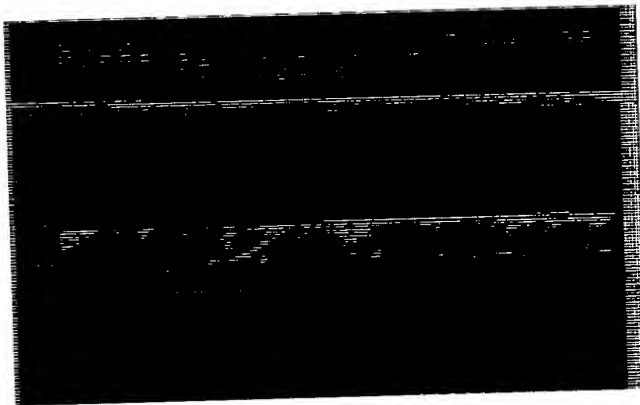
【図 5】



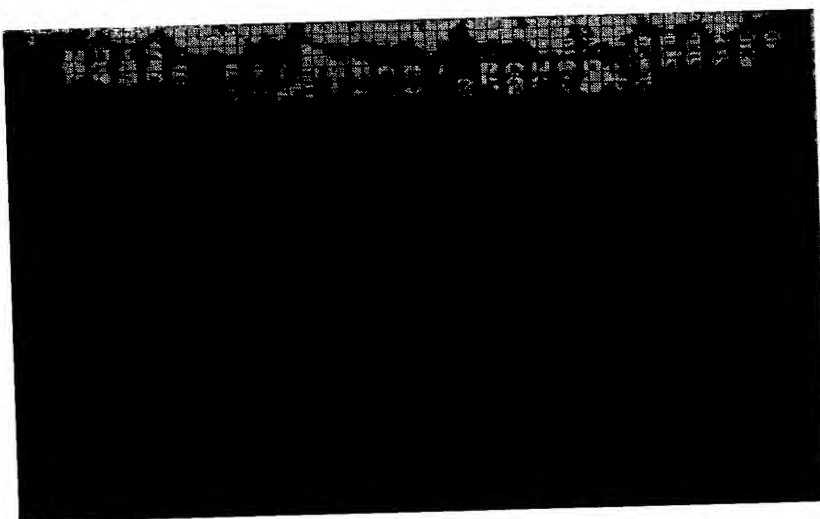
【図6】



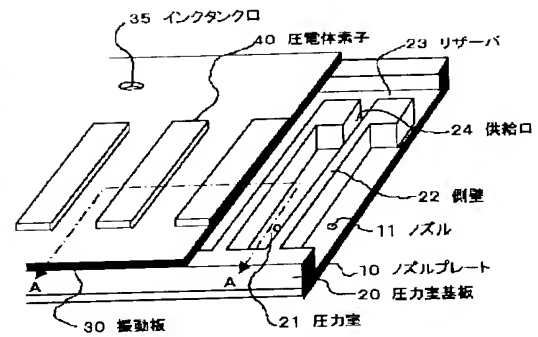
【図7】



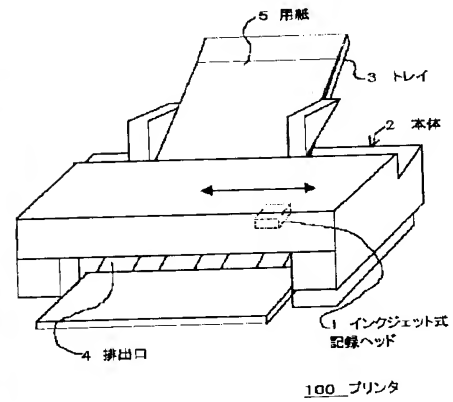
【図8】



【図10】



【図11】



【図 9】

